



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Stjepan Dorić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Reakcije organskih spojeva na površinama

Završni rad

Rad je izrađen na Zavodu za Organsku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Ivana Biljan

Zagreb, 2019.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

4. srpnja 2019.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2019.

Mentor rada: doc. dr. sc. Ivana Biljan

Potpis:

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD	1
1.1. Sinteze na površinama	1
1.2. Tehnike za istraživanje reakcija na površinama.....	2
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME.....	8
2.1. Ullmannova reakcija.....	8
2.2. Ullmannova reakcija na površinama.....	9
2.3. Polimerizacija alkana.....	12
2.4. Polimerizacija alkana na površinama	15
2.5. Glaserovo sprezanje	18
2.6. Glaserovo sprezanje na površinama.....	19
2.7. Primjena organskih reakcija na površinama	22
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXV

§ Sažetak

Sinteza organskih spojeva na površinama je područje koje je jako napredovalo tijekom zadnjeg desetljeća. Temelji se na stvaranju kovalentnih veza između gradivnih molekularnih blokova na površinama zlata, srebra itd. Velik broj organskih reakcija uspješno je proveden i istražen na različitim površinama pomoću mikroskopije atomskih sila (AFM, engl. *atomic force microscopy*) i pretražne tunelirajuće mikroskopije (STM, engl. *scanning tunneling microscopy*). Sinteza na površinama pruža mnoge prednosti u odnosu na tradicionalnu sintezu i omogućava pripravu funkcionalnih dvodimenzijskih nanomreža. Stoga ne čudi da to područje tako brzo raste.

U uvodnom dijelu ovog rada su općenito opisane sinteze na površinama te su detaljno prikazane tehnike AFM i STM koje se koriste za njihovo praćenje.

Zatim slijedi prikaz nekoliko organskih reakcija (Ullmannova reakcija, polimerizacija alkana i Glaserovo sprezanje) koje su uspješno provedene na površinama te opis njihovih mehanizama. Također, navedene su neke primjene nanostrukture sintetiziranih na površinama.

§ 1. UVOD

1.1. Sinteze na površinama

Sinteza u organskoj kemiji oduvijek je kemičarima pružala mnoge izazove i probleme kao što su mala iskorištenja reakcija, zbrinjavanje velikih količina otapala, nepoželjni nusprodukti, otkrivanje reakcijskoga puta, hvatanje nestabilnih međuprodukata, sinteza specifičnih enantiomera itd. Kako bi se ti problemi zaobišli, zadnjeg desetljeća brzo je napredovalo novo područje u kemiji koje se bavi sintezom i organskim reakcijama na površinama.

Sinteza na površinama je područje u kemiji koje za sintezu koristi dobro definirane čvrste površine kao predložak za odvijanje reakcije. Cilj ovakve sinteze je konstruirati kovalentne veze i stabilne molekulske strukture pristupom „odozdo prema gore“ korištenjem odgovarajućih molekularnih gradivnih blokova. Kako samoudruživanje molekula ovisi o reverzibilnim intermolekulskim interakcijama, sinteza na površini pruža mogućnost stvaranja stabilnih molekulskih struktura formiranjem kovalentne veze. Nezanemariv broj klasičnih organskih reakcija je već proveden i dobro proučen na različitim površinama. Uz ultravisoki vakuum na monokristalnoj površini istraženo je Ullmannovo i Glaserovo sprezanje, Bergmanova reakcija, aril–aril dehidrogenacija, Diels–Alderova reakcija itd. Reakcijski mehanizmi ovih reakcija detaljno su proučeni zbog mogućnosti hvatanja i stabilizacije međuprodukata na metalnim površinama.^{1,2}

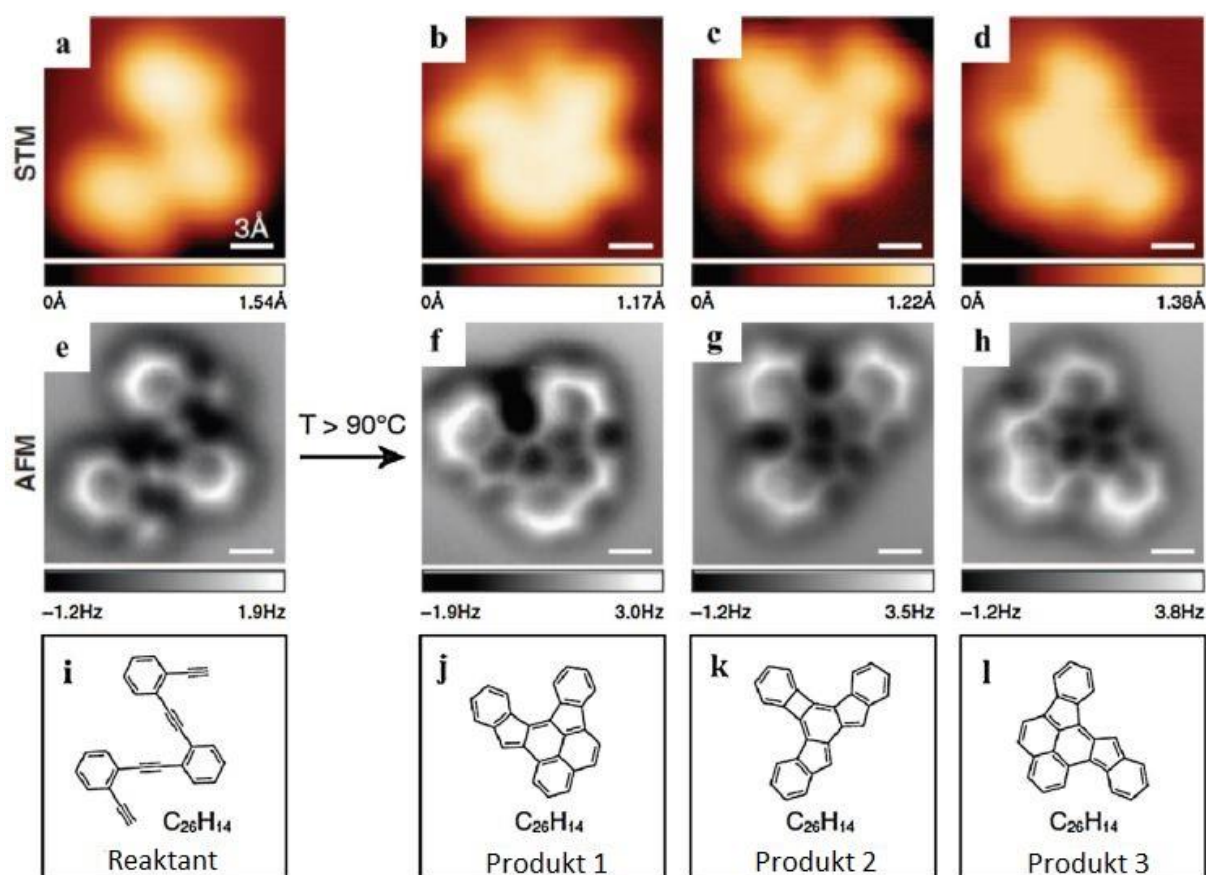
Sinteza na površinama ima brojne prednosti. Reakcije se mogu provoditi bez otapala pod ultravisokim vakuumom, što dovodi do povećanja čistoće produkata. Također, ova vrsta sinteze pruža mogućnost pripreme spojeva koji se ne mogu pripremiti u otopinama zbog svoje netopljivosti. Ograničavanje reakcije na dvodimenzijskoj (2D) površini otvara mogućnosti potpuno novim reakcijskim putevima, hvatanju adukata i stabilizaciji specifičnih konformera. Na takav način su konstruirane različite funkcionalne nanoarhitekture i istražene njihove potencijalne primjene.¹⁻³

1.2. Tehnike za istraživanje reakcija na površinama

Tradicionalno se identifikacija i kvalitativna analiza produkata organske sinteze vrši pomoću masene spektrometrije (MS, engl. *mass spectrometry*), spektroskopije nuklearne magnetske rezonancije (NMR, engl. *nuclear magnetic resonance*) i infracrvene spektroskopije (IR, engl. *infrared spectroscopy*). Međutim, spomenute tehnike ne pružaju izravan uvid u reakcijski mehanizam, već se on određuje na temelju identificiranih međuprodukata, sličnih mehanizama, prijašnjeg iskustva i, danas sve učestalije, simulacijom reakcija pomoću računalnih metoda.¹

Za praćenje sinteza na površinama i otkrivanje mehanizma reakcija koriste se termogravimetrijska analiza (TGA), fotoelektronska spektroskopija X-zrakama (XPS, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*), spektroskopija ultraljubičastim fotoelektronima (UPS, engl. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*) i fina struktura rendgenske apsorpcije blizu ruba (NEXAFS, engl. *near-edge X-ray absorption fine structure*). Također se koriste teorijske metode poput teorije funkcionala gustoće (DFT, *density functional theory*) za simulaciju reakcija na temelju eksperimentalnih rezultata.¹

Posebno treba istaknuti moderne i najpopularnije metode, pretražnu tunelirajuću mikroskopiju (STM) i mikroskopiju atomskih sila (AFM). Njihovim otkrićem 1981. godine prvi puta je omogućeno praćenje reakcije u stvarnom prostoru s atomskim razlučivanjem. Ove tehnike pružaju topografske i elektronske informacije pojedinih molekula i uvid u kemijske procese na površinama uz visoku razlučivost, kao i hvatanje kratkoživućih međuprodukata. Primjer AFM i STM snimaka reaktanata i produkata kemijske reakcije Bergmannove ciklizacije prikazuje slika 1. Povrh toga, senzorski šiljak mikroskopa može se koristiti za pokretanje kemijskih reakcija i manipuliranje pojedinim molekulama na površinama.¹ Ogromna prednost ovih metoda je mogućnost njihovog korištenja pri raznolikim uvjetima. Iz tog su razloga AFM i STM postale standardne metode za proučavanje reakcijskih mehanizama i praćenje reakcija na površinama. Za otkriće ovih metoda znanstvenici G. Binning i H. Rohrer nagrađeni su Nobelovom nagradom 1986. godine.^{4,5}



Slika 1. STM (a-d) i AFM slike (e-h) te kemijske strukture reaktanta i produkata (i-l) Bergmannove ciklizacije (preuzeto iz Q. Shen, H. Y. Gao, H. Fuchs, *Nano Today* **13** (2017) 77–96.)

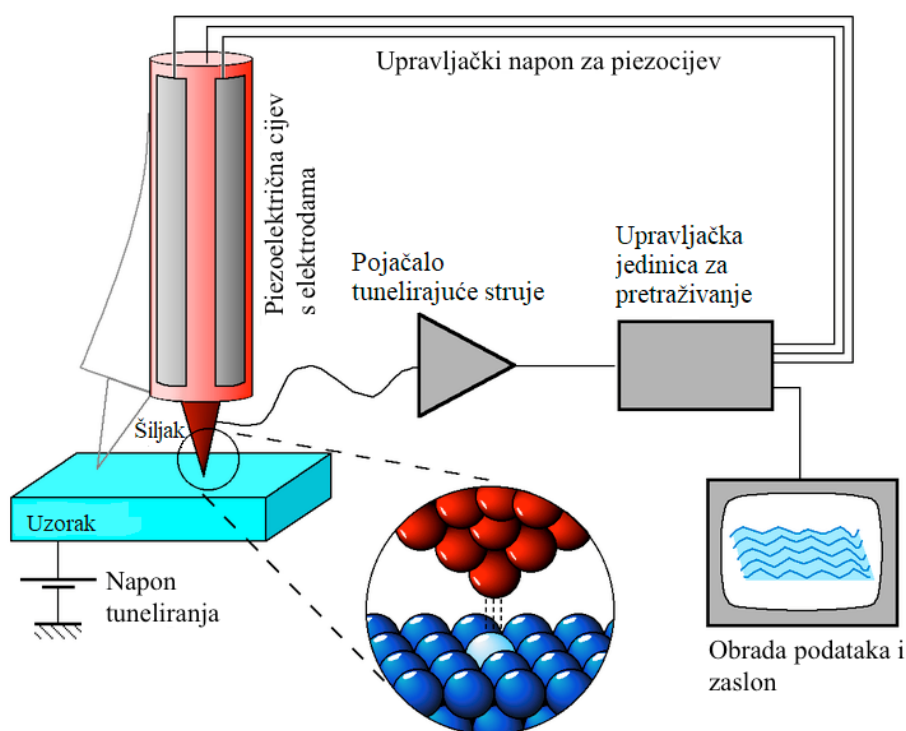
1.2.1. Pretražna tunelirajuća mikroskopija - STM

Pretražna tunelirajuća mikroskopija ili STM je instrumentna metoda koja se koristi za oslikavanje površina s atomskim razlučivanjem. Tuneliranje je kvantni efekt u kojem čestica kada se nađe ispred barijere, čija je potencijalna energija veća od kinetičke energije čestice, tunelira kroz tu barijeru. STM tehnika se bazira na principu kvantnog tuneliranja, u kojem elektroni tuneliraju kroz barijeru između površine uzorka i sonde. Mikroskopi ove vrste kao sondu koriste metalni šiljak atomske veličine, većinom izrađen od platine-iridija, volframa ili zlata.⁶

Primjermom razlike potencijala, odnosno napona, između šiljka i površine promatranog uzorka koji se nalaze na udaljenosti obično do par atomskih radijusa (oko 10 Å) dolazi do pojave tzv. tunelirajuće struje, koja je posljedica tuneliranja elektrona kroz potencijalnu barijeru između površine i šiljka. Šiljak tako skenira cijelu površinu uzorka mjereći navedenu struju, koja je funkcija položaja šiljka i vremenski ovisnog napona. To se interpretira kao signal koji se potom šalje u računalo gdje se konstruira slika površine u obliku konturnih linija. Shemu STM mikroskopa prikazuje slika 2.⁶

Pretražni tunelirajući mikroskop može raditi načinom konstantne udaljenosti ili načinom konstantne struje. Kod načina rada konstantne struje, šiljak skenira površinu pri konstantnoj tunelirajućoj struji koja se održava prilagođavanjem napona između šiljka i površine uzorka zbog promjene udaljenosti između njih. U ovome slučaju je udaljenost, odnosno visina, varijabla koja se koristi za konstruiranje slike. Za razliku od opisanog načina, način konstantne udaljenosti, koristi jednake vrijednosti udaljenosti i napona tokom skeniranja cijele površine, čime se bilježe promjene u vrijednosti tunelirajuće struje, što se koristi kao varijabla za konstruiranje slike. Nijedan od opisanih načina nije nužno bolji, nego svaki ima svoje prednosti, a primjena odgovarajućeg načina ovisi o promatranome uzorku. Tako se naprimjer, način konstantne struje koristi kod atomski neravnih površina, jer bi neravnine u suprotnom oštetile šiljak.^{5,10}

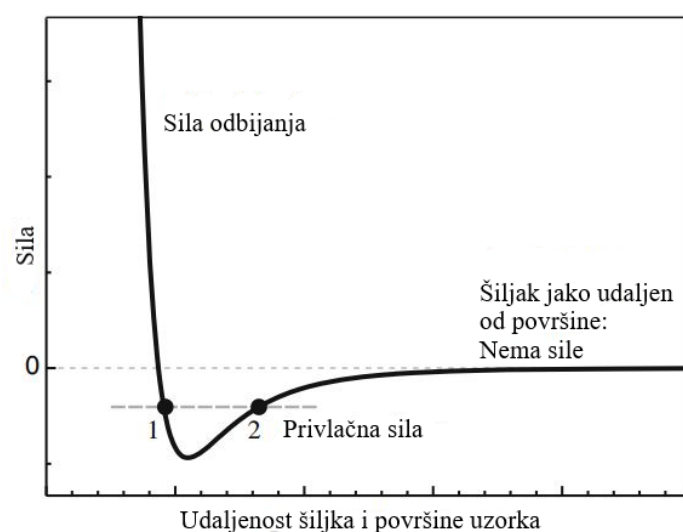
Prednost STM mikroskopije je visoka razlučivost od oko 0,1 nm lateralno i do 0,01 nm vertikalno. Nadalje, STM se može koristiti u vakuumu, na zraku, inertnim plinovima, vodi i drugim otopinama, čak i pri ekstremnim temperaturama poput 0 i 1000 K. Dakle, STM se pokazao kao odlična tehnika za istraživanje reakcija na površinama, a nedostatak je što se može koristiti samo na vodljivim uzorcima budući da je tunelirajuća struja jedina mjerljiva vrijednost.⁶⁻¹⁰



Slika 2. Shematski prikaz pretražnog tunelirajućeg mikroskopa (STM-a)

1.2.2. Mikroskopija atomskih sila - AFM

Mikroskopija atomskih sila ili AFM instrumentna je metoda koja mjeri silu međudjelovanja između površine uzorka i senzora konstruirajući tako topografsku sliku površine. Sile koje djeluju pri nanometarskim udaljenostima su kemijske veze, elektrostatska privlačenja, kapilarne sile, Paulijeve repulzije i van der Waalsove interakcije, konkretnije Londonove disperzijske sile, koje djeluju između neutralnih atoma i molekula bez permanentnog dipola. Od ostalih sila tu su Casimir-Polderove sile, koje se javljaju zbog kvantnih efekata, magnetske sile i solvacijske sile. Sve te sile djeluju repulzivno ili privlačno na senzor potencijalom koji se opisuje modelom nazvanim Lennard-Jonesov potencijal. Slika 3 prikazuje sile koje djeluju između šiljka i površine uzorka ovisno o njihovoj međusobnoj udaljenosti.^{5,6}

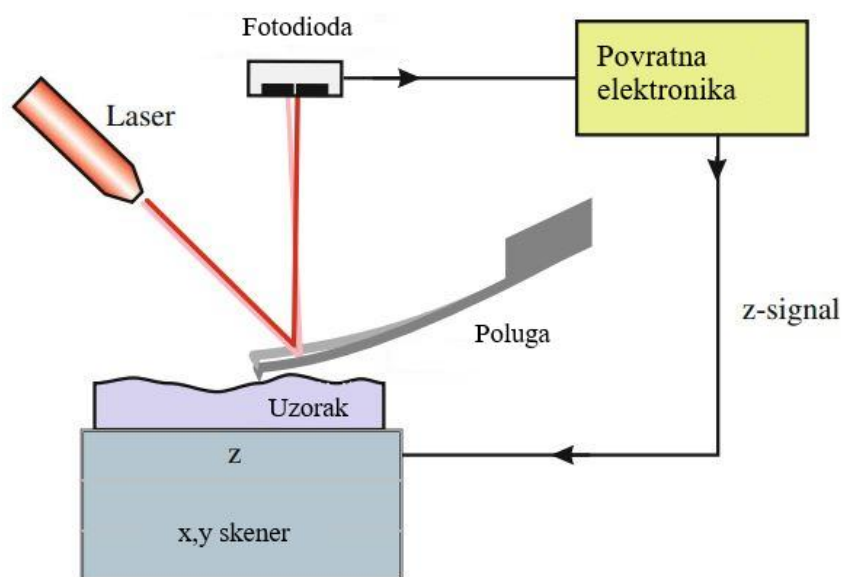


Slika 3. Djelovanje sila između šiljka i površine uzorka u ovisnosti o njihovoj međusobnoj udaljenosti opisano pomoću Lennard-Jonesovog potencijala (preuzeto iz B. Voigtländer, *Scanning Probe Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 2015. str. 8)

AFM mikroskop za rad koristi senzor koji se sastoji od poluge i šiljka na vrhu senzora. Radijus zakrivljenosti šiljka je 10 do 20 nm, a najčešće su izrađeni od silicijevog nitrida, silicijevog oksida ili ugljikovih nanocjevčica.¹¹ Kada se šiljak nađe u neposrednoj blizini površine uzorka, sile koje djeluju na šiljak uzrokuju savijanje poluge. Poluga reflektira lasersku zraku te prilikom savijanja, dolazi do otklanjanja laserske zrake, koju detektira fotodioda i to se na računalu registrira kao signal.¹⁰ Kompletanu shemu AFM mikroskopa prikazuje slika 4.

AFM mikroskop za rad obično koristi statički ili dinamički način rada. U statičkom načinu rada konstruiraju se površinske konture tako da se udaljenost, odnosno sila, između šiljka i površine uzorka održava konstantnom. Održavanje udaljenosti konstantnom dovodi do stalnog savijanja poluge što odgovara topografiji površine uzorka. Ukoliko se mjerenja izvode na način da je vrh šiljka u direktnom kontaktu s površinom uzorka, takav način rada naziva se kontaktni. S druge strane, u dinamičkom načinu rada, šiljak oscilira tijekom skeniranja površine. Dinamički način dijeli se na tzv. „tapkajući“ način (engl. *tapping mode*) i nekontaktni način. Kod prvoga, šiljak oscilira malo ispod rezonantne frekvencije održavajući amplitudu i frekvenciju konstantnom. Približavanjem površini, zbog djelovanja sila između šiljka i površine uzorka, mijenja se amplituda osciliranja te se na taj način konstruira slika. U

nekontaktnom načinu šiljak oscilira iznad rezonancijske frekvencije. Približavanjem šiljka površini, smanjuje se njegova frekvencija osciliranja, što se bilježi kao signal i na taj način se konstruira slika. Dinamički način rada AFM-a izrazito je koristan kod oslikavanja bioloških uzoraka i polimera čija površina bi se mogla oštetiti pod djelovanjem sila.^{5,10}



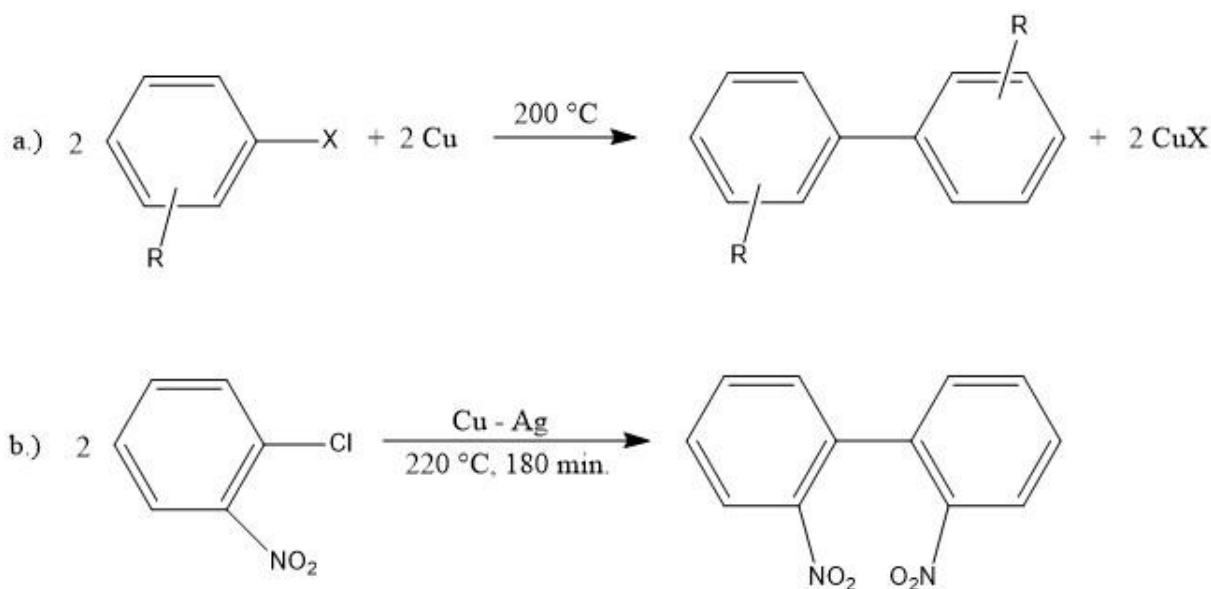
Slika 4. Shematski prikaz mikroskopa atomskih sila (AFM-a)

Prednost AFM mikroskopije je što se može koristiti na svim vrstama uzoraka u različitim uvjetima, za razliku od STM-a koji se može koristiti samo na vodljivim uzorcima ili nevodljivim uzorcima presvučenim vodljivim slojem. S obzirom da je AFM metoda jednostavna, lokalna, nerazarajuća i ne zahtjeva prethodnu pripremu, pogodna je za ispitivanje bioloških makromolekula, polimera, tekućih kristala i stanica, te je našla primjenu u površinskim znanostima, industriji plastike i polimera, farmaceutskoj industriji, elektrotehnici itd.¹⁰

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Ullmannova reakcija

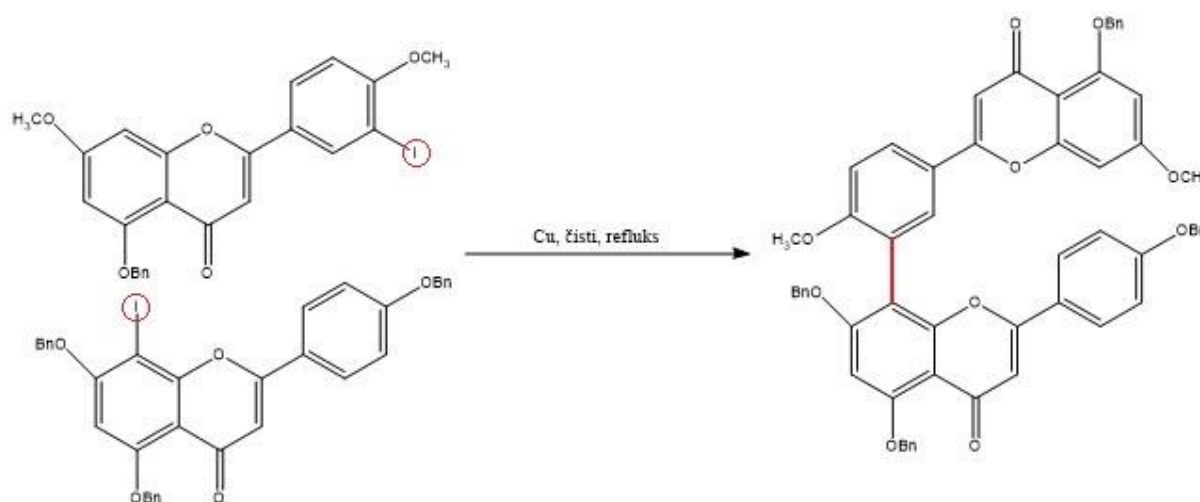
Ullmannova reakcija, poznata i kao Ullmannovo sprežanje, je reakcija koja omogućuje stvaranje ugljik-ugljik veze između dva arila, uz posredovanje bakra koji služi za aktivaciju halogeniranih arila. Tipičan primjer ove reakcije je sprežanje dvije molekule 1-klor-2-nitrobenzena pomoću Cu-Ag legure.¹² Shemu Ullmannovog sprežanja i primjer takve reakcije prikazuje slika 5.



Slika 5. a) Shema Ullmannovog sprežanja između dva halogenirana arila pomoću bakra i b) reakcija sprežanja 1-klor-2-nitrobenzena pomoću Cu-Ag legure

Mehanizam Ullmanove reakcije puno je istraživao, ali još uvijek nije potpuno ustanovljen. Pretpostavlja se da reakcija prolazi dva koraka, oksidativnu adiciju i reduktivnu eliminaciju, stvarajući Ar-Cu i Ar-CuX međuprodukte.¹³

Klasična izvedba ove reakcije zahtjeva grube reakcijske uvjete, i poznata je po vrlo niskim iskorištenjima, svega 30 %, stoga se danas sve više radi na poboljšanju reakcije i pronalaženju alternative, poput sinteze na površini. Iako na lošem glasu zbog niskih iskorištenja, Ullmannovo sprežanje i dalje pronalazi primjenu u klasičnoj sintezi simetričnih biflavanoida (slika 6).¹⁴

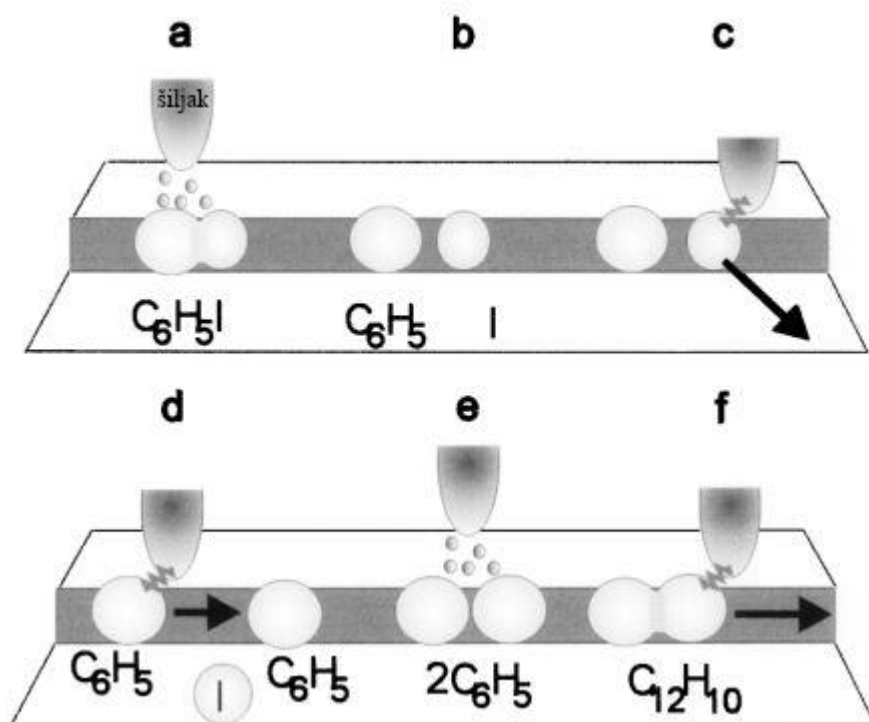


Slika 6. Primjer sinteze biflavanoida pomoću reakcije Ullmannovog sprežanja

2.2. Ullmannova reakcija na površinama

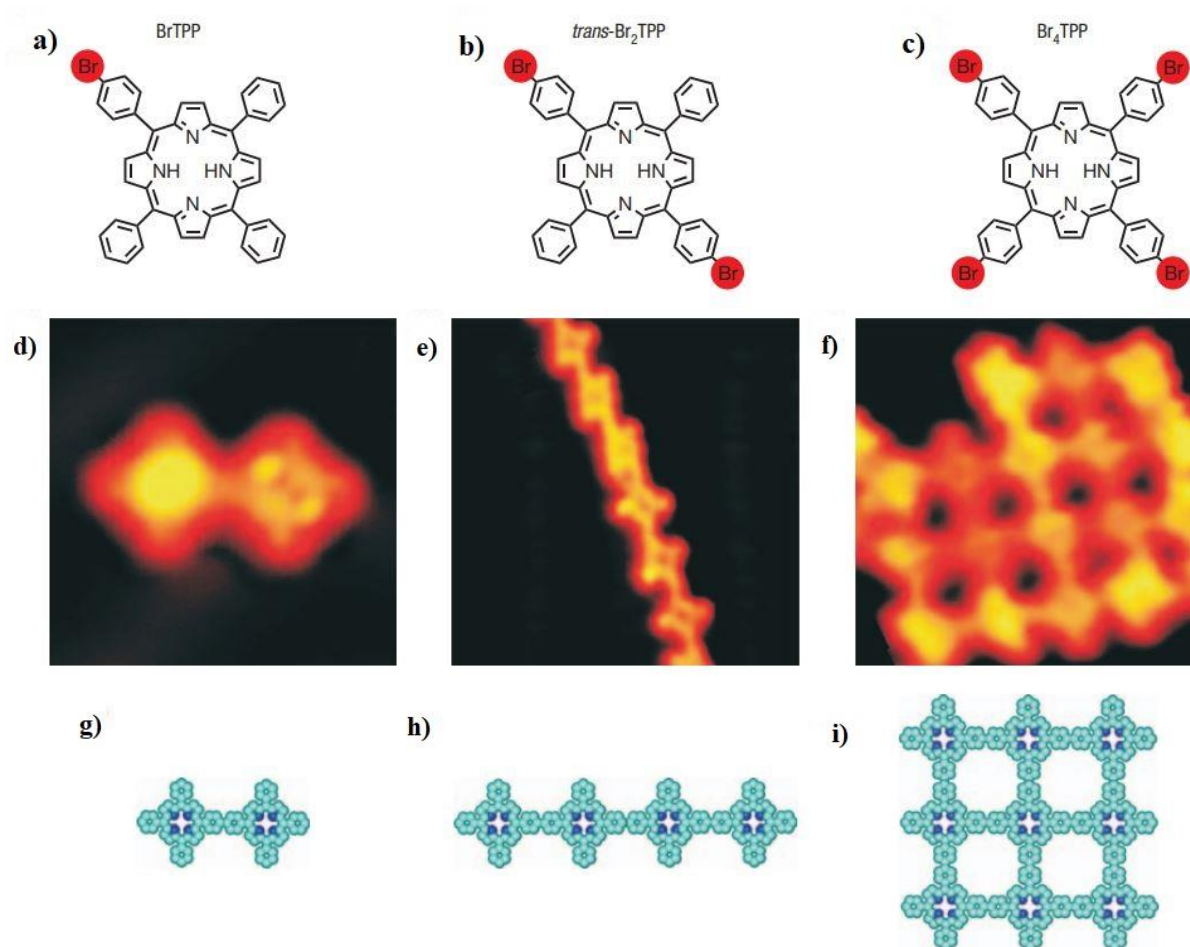
Ullmannova reakcija sprežanja je najpopularnija i najviše istražena reakcija na površini. Ullmannovu reakciju na površini su prvi puta izveli Hla i suradnici 2000. godine manipulacijom pomoću STM šiljka.¹⁵ U svome radu, adsorbirali su molekule jodbenzena na površinu bakra, Cu(111), pri temperaturi od 20 K. Postavljanjem šiljka STM-a točno iznad molekule jodbenzena i kratkom primjenom napona između šiljka i površine dolazi do cijepanja ugljik-jod veze. Cijepanjem te veze zaostaju fenilni radikali koji se lateralnom manipulacijom STM šiljkom dovedu u neposrednu blizinu. Ponovnom primjenom napona, oslobađaju se tunelirajući elektroni koji posreduju u formiranju kovalentne veze između dva

fenila što dovodi do nastanka bifenila. Povlačenjem molekule po površini Cu(111) pomoću STM šiljka nije došlo do disocijacije bifenila čime je potvrđeno stvaranje kovalentne veze između dva arila (slika 7).



Slika 7. Shematski prikaz Ullmanove reakcije na površini izvedene pomoću STM šiljka (preuzeto iz S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Reider, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 2777–2780.)

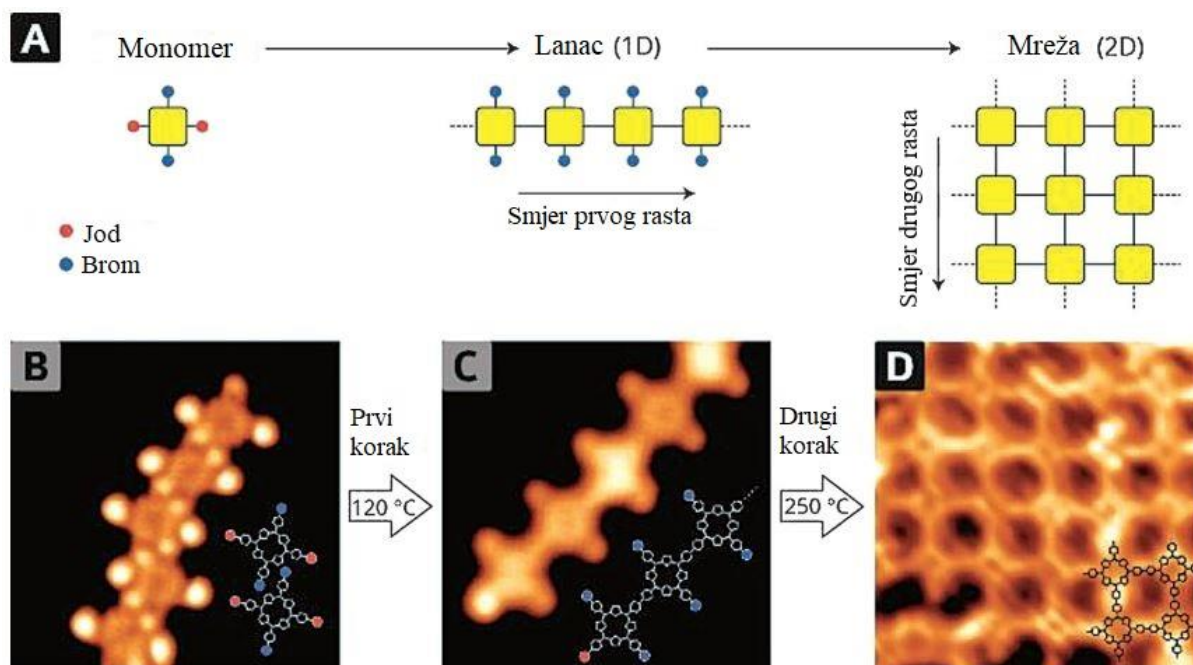
Najznačajniji napredak Ullmannove reakcije na površini dogodio se 2007. godine kada su Grill i suradnici istraživali reakciju koristeći kao gradivne blokove (monomere) različite bromom supstituirane molekule porfirina (slika 8a-c).¹⁶ Nakon adsorpcije molekula supstituiranih porfirina na površinu zlata, Au(111) i zagrijavanjem površine na 400 K dolazi do termalne homolize ugljik-brom veze i stvaranja porfirinskih radikala. Tijekom difuzije na površini zlata, dolazi do rekombinacije izrazito reaktivnih radikala i formiranja kovalentne veze. Variranjem broja i pozicija specifičnih monomera na površini dobivaju se različite strukture poput dimera, jednodimenzijskih lanaca i dvodimenzijskih nanomreža (slika 8d-i). Ovakvim načinom sinteze može se kontrolirati dimenzionalnost produkta.



Slika 8. Ullmannova reakcija na površini Au(111) pomoću a) mono b) di i c) tetrabrom supstituiranih porfirina kao monomera; d-f) STM slike različito dimenzionalnih nanostrukture koje su produkti reakcije i g-i) njihove sheme (preuzeto iz L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2** (2007) 687–691.)

Istraživanje se nastavilo u smjeru poboljšanja kontrole Ullmannove reakcije na površini. Koristeći razliku u jačini brom-ugljik i jod-ugljik veza, Lafferetz i suradnici uspjeli su usmjeriti stupanj polimerizacije porfirina postupnom aktivacijom.¹⁷ Kao gradivni blok korišten je *trans*-Br₂I₂-porfirin, jer se jod slabije veže sa ugljikom od broma, i time dolazi do postupnog odvajanja supstituenata. Nakon adsorpcije monomera na površinu zlata, Au(111), u prvom koraku reakcije, zagrijavanjem površine na temperaturu od 120 °C, dolazi do cijepanja slabijih jod-ugljik veza. Zbog takvog cijepanja formiraju se *trans*-radikali. Međusobnom interakcijom radikala dolazi do nastanka jednodimenzijskog polimernog lanca.

U drugom koraku, zagrijavanje površine na temperaturu od 250 °C dovodi do cijepanja brom-ugljik veza i spajanja polimernih lanaca, nastalih u prvom koraku, što rezultira dvodimenzijском nanomrežom visokog stupnja uređenosti (slika 9a-d).^{1,3}

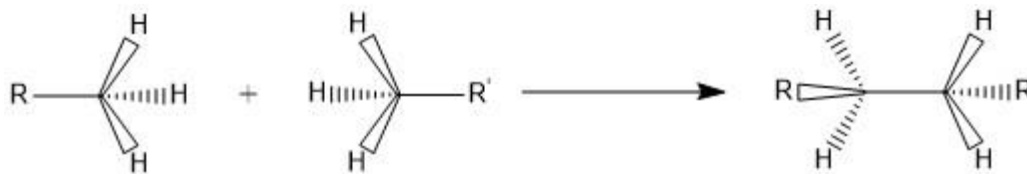


Slika 9.a) Shema Ullmannove reakcije postupnom aktivacijom jodom i bromom supstituiranog porfirina kao monomera i STM slike b) monomera prije početka reakcije, c) polimernog lanca nakon prvog koraka i d) nanomreže nakon drugog koraka (preuzeto iz L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nat. Chem.* **4** (2012) 215–220.)

2.3. Polimerizacija alkana

U kemiji, polimerizacija je proces spajanja reaktivnih monomernih molekula nizom kemijskih reakcija što rezultira stvaranjem polimernih lanaca ili trodimenzijskih mreža. Najbolje monomerne molekule za polimerizaciju su alkeni zbog svojih dvostrukih veza i mogućnosti stvaranja novih veza.

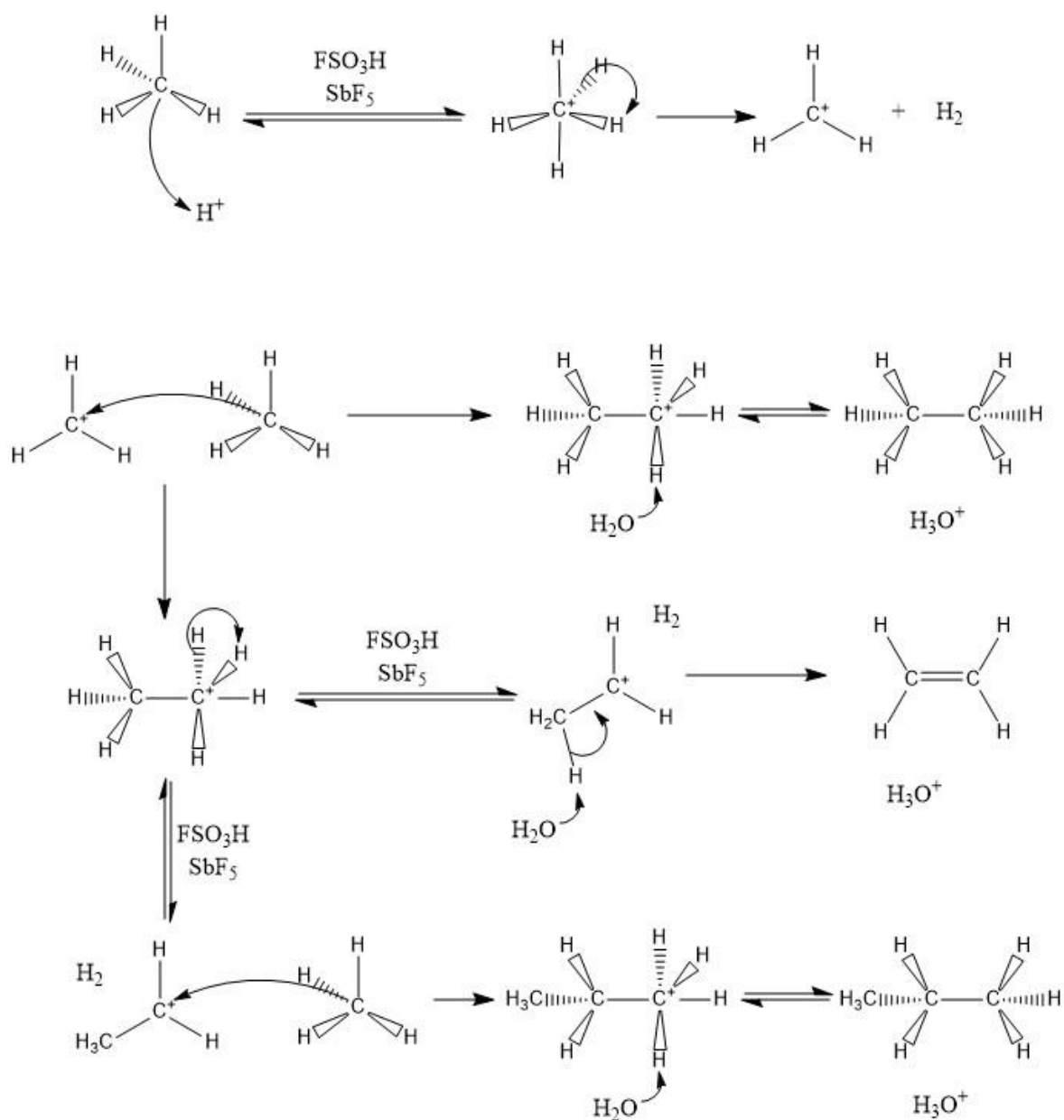
Alkani, zasićeni ugljikovodici, zbog nedostatka viška elektrona i dvostrukih veza, nisu podložni polimerizaciji, međutim mogu se polimerizirati, ali isključivo pomoću jakih kiselina i katalizatora. Jednostavnu shemu kondenzacije alkana prikazuje slika 10.



Slika 10. Shema polimerizacije alkana

G. Olah i D. Roberts pokazali su kako korištenjem ekstremno jake fluorsulfonske kiseline (FSO_3H) i antimonovog pentafluorida (SbF_5) kao katalizatora dolazi do kondenzacije jednostavnih alkana. Oni se uz jaku kiselinu ponašaju kao baze te se protoniraju, pri čemu nastaje CH_5^+ ion. Takav ion je nestabilan, i dolazi do otpuštanja elementarnog vodika, H_2 , pri čemu nastaje novi ion, CH_3^+ koji može polimerizirati. Svakom reakcijom polimerizacije dobiva se veći alkanski karbokation koji je spreman za novu reakciju, no prije toga dolazi do cijepanja C–C veza na drugom reaktantu, čime se otpuštaju jednostavni alkani poput metana, etana itd.^{18,19} Detaljan mehanizam opisane polimerizacije alkana prikazuje slika 11.

Zbog loše reaktivnosti alkana i neiskoristivosti ovakvog načina polimerizacije, danas se polimerizacija vrši alternativnim putem, reakcijama na površini.



Slika 11. Mehanizam polimerizacije alkana pri čemu se nastali etan može dalje polimerizirati istim mehanizmom

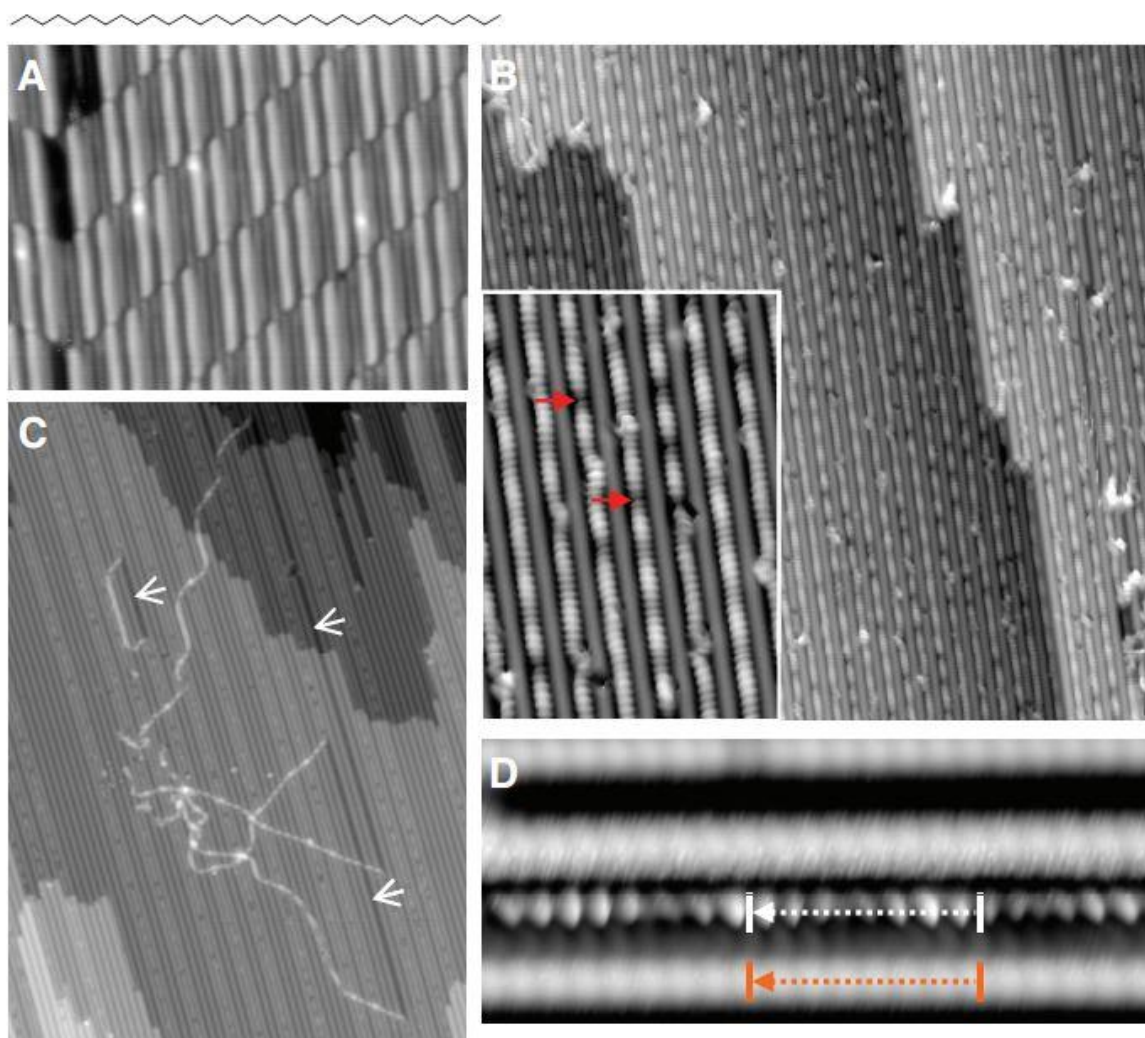
2.4. Polimerizacija alkana na površinama

Selektivna aktivacija C–H veze kod alkana pod blagim uvjetima vrlo je poželjna radi polimerizacije inertnih alkana u veće lance, koji se inače crpe iz goriva i zemnoga plina. Međutim, kao što je već navedeno, polimerizacija alkana u otapalu moguća je samo pomoću jakih kiselina pri čemu dolazi do različitih kompetitivnih procesa što rezultira lošom selektivnošću.

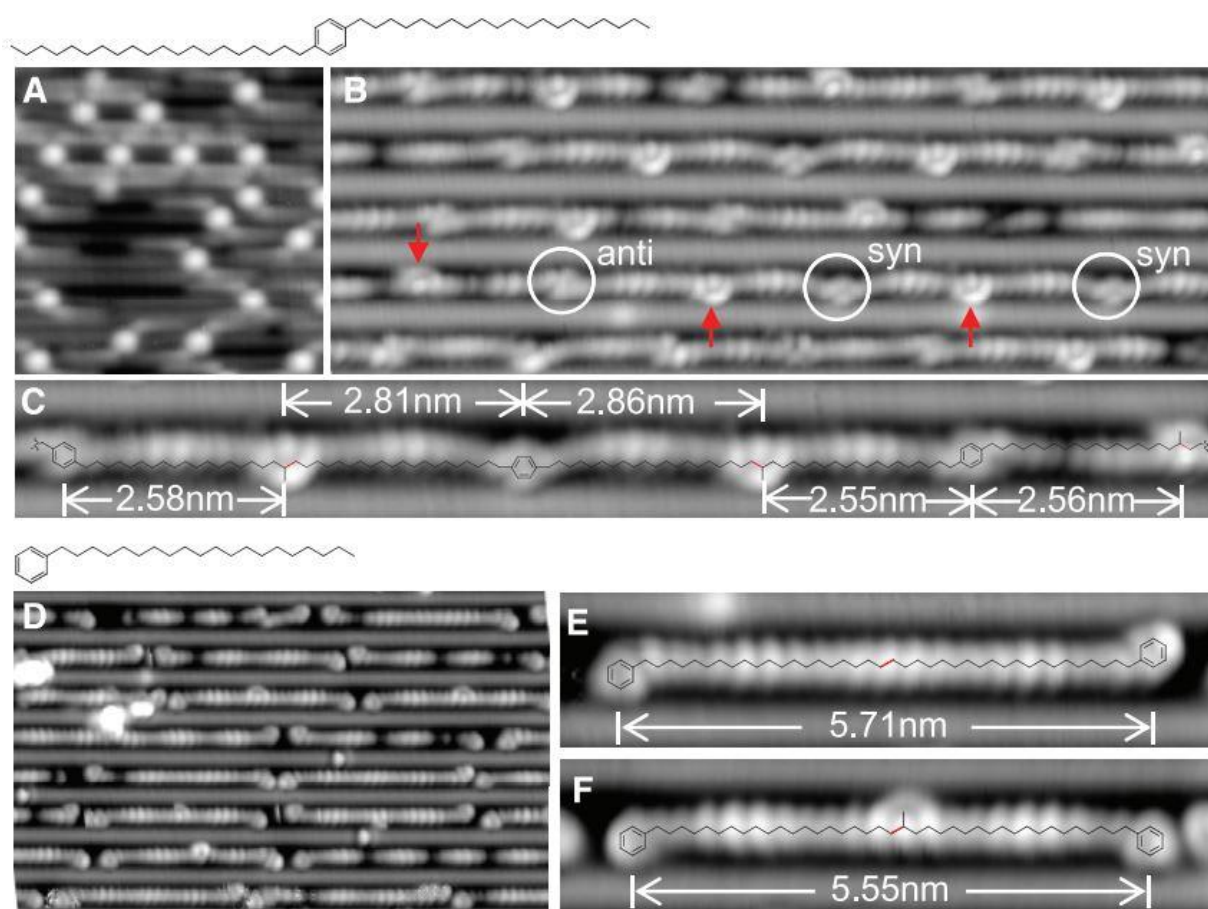
Istraživana je reakcija polimerizacije alkana na površini. Zlatna površina, Au(110) korištena je kao supstrat. Nakon prekaljivanja rekonstruirana je površina kojoj su nedostajali redovi te su formirani kanali koji su poslužili kao jednodimenzijaska ograničenja u koje se mogu smjestiti molekule. Molekule *n*-dotriakontana ($C_{32}H_{66}$) korištene su se kao prekursori u polimerizaciji, odnosno kao monomeri, te su nanese na površinu u vakuumu pri sobnoj temperaturi (slika 12a-d). Razlog korištenja tako dugačkih lanaca kao monomera je što kraći lanci povišenjem temperature deadsorbiraju s površine. Molekule monomera adsorbirale su se na površinu isključivo u kanale na površini Au(110). Zagrijavanjem površine na 440 K dolazi do međusobnog povezivanja monomera na oba kraja pri čemu nastaju dugački lanci polietilena unutar kanala na površini zlata.

Uspješnost polimerizacije proučena je pomoću STM-ovog šiljka izvlačenjem monomera. Eksperiment je pokazao kako pokušajem izvlačenja jedne sekcije dolazi do izvlačenja cijelog lanca što potvrđuje kako je došlo do formiranja kovalentne veze. Većina lanaca bila je duljine ne veće od 50 monomernih jedinica. Temperaturno programiranim desorpcijom (TPD) utvrđeno je kako zagrijavanjem dolazi do desorpcije elementarnog vodika sa površine. To ukazuje kako su dehidrogeniranje i polimerizacija povezani u ovome procesu, jer se prilikom otpuštanja vodika formiraju reaktivne vrste koje mogu stupiti u reakciju.

U daljnjem istaživanju polimerizacije, korištenjem 1,4-di(eikosil)benzena kao reaktanta, ovisno o „*syn*“ ili „*anti*“ smještanju unutar kanala formirale su se različite veze između navedenog monomera. Pomoću opisanih rezultata, DFT računom predložen je mehanizam koji sugerira kako se aktivacija monomera događa isključivo na zadnjoj CH_3 ili predzadnjoj CH_2 skupini (slika 13a-f).^{1,3,10}



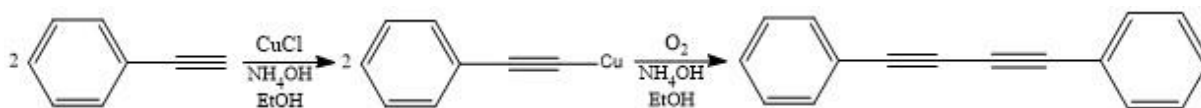
Slika 12. Dehidrogenacijska polimerizacija *n*-dotriakontana kao monomera na površini zlata, Au(110). A) STM slika monomera smještenih u kanale na površini. B) STM slika paralelnih novosintetiziranih polietilenskih lanaca na površini Au(110). C) STM slika polietilenskog lanca na površini Au(110) izvučenog iz kanala pomoću STM šiljka. D) STM slika visoke razlučivosti polietilenskog lanca smještenog između redova atoma Au. (preuzeto iz D. Zhong, J. H. Franke, S.K. Podiyanachari, T. Bloemker, H. Zhang, G. Kehr, G. Erker, H. Fuchs, L. Chi, *Science* **334** (2011) 213–216.)



Slika 13. Polimerizacija i dimerizacija ugljikovodika na površini zlata, Au(110). A) STM slika monomera adsorbiranih na površini Au(110). B) STM slika polimeriziranih monomera smještenih u kanale na površini Au(110). C-F) STM slike različito povezanih monomera smještenih u kanale na površini Au(110). (preuzeto iz D. Zhong, J. H. Franke, S.K. Podiyanachari, T. Bloemker, H. Zhang, G. Kehr, G. Erker, H. Fuchs, L. Chi, *Science* **334** (2011) 213–216.)

2.5. Glaserovo sprezanje

Reakcija Glaserovog sprezanja služi za sintezu simetričnih ili cikličkih bisacetilena sprezanjem alkina s terminalnim trostrukim vezama. Reakcija se odvija pomoću bakrovih soli kao što su bakrov(I) klorid ili bakrov(I) bromid uz dodatni oksidans. Najčešće korišteni oksidans u ovoj reakciji je elementarni kisik. Kao baza, za deprotonaciju terminalnog vodika, koristi se otopina amonijaka, a cijela reakcija odvija se u vodenom ili alkoholnom mediju.²¹ Shemu reakcije Glaserovog sprezanja prikazuje slika 14.



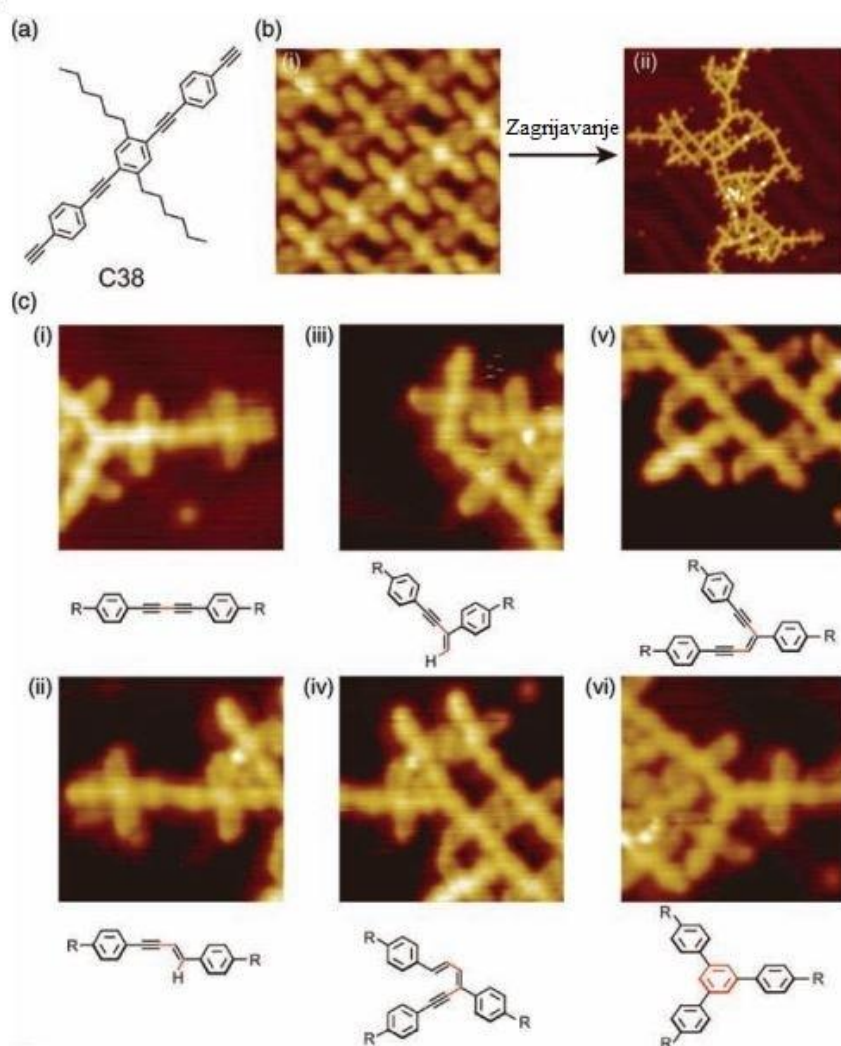
Slika 14. Shema reakcije Glaserovog sprezanja

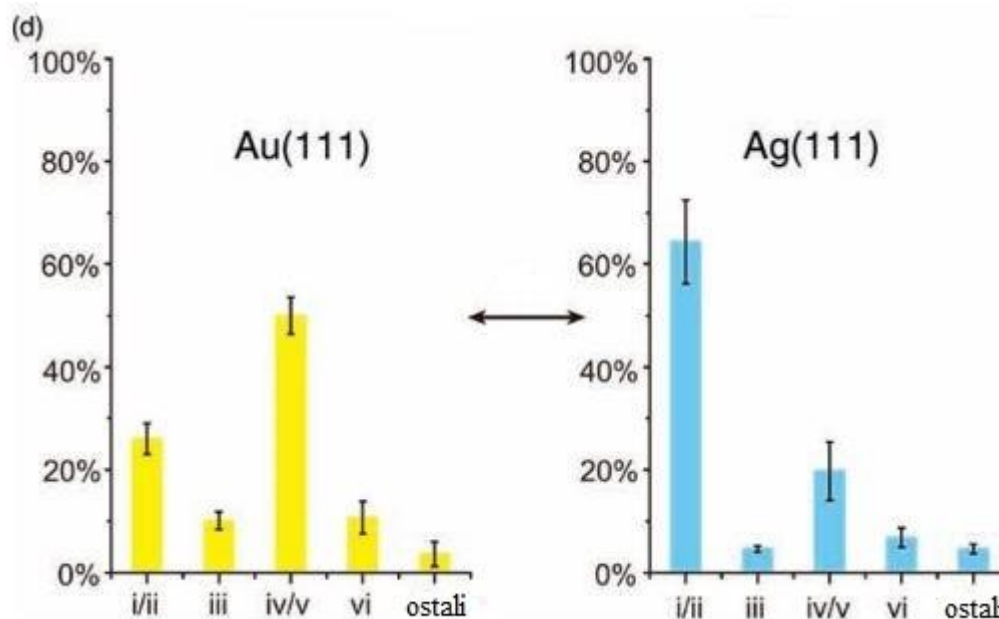
Reakcija se odvija jednostavnim mehanizmom. U prvom koraku dolazi do deprotonacije alkina, što rezultira nastankom karbaniona koji privlači bakrov kation i dolazi do formiranja R–Cu. Uklanjanjem bakra sa nastale molekulske vrste, nastaje alkinski radikal koji stupa u radikalsku reakciju s drugim radikalom što rezultira stvaranjem kovalentne C–C veze između dva početna alkina.

Tijekom godina je unaprijeđeno izvođenje reakcije Glaserovog sprezanja te su se pojavile nove verzije poput Hayovog sprezanja i Eglintonove reakcije. Obje reakcije su mehanistički jednake izvornom Glaserovom sprezanju, ali koriste drugačije katalizatore, Cu–TEMED (tetrametiletilendiamin) i bakrov(II) acetat. Korištenje ovih katalizatora omogućilo je izvođenje reakcije u širem spektru otapala pa time i povećalo iskorištenje.^{22,23}

2.6. Glaserovo sprežanje na površinama

Reakcija arilnih alkina na površini prvo je proučavana pomoću dietinil supstituiranih π -sustava, C38 (slika 15a), na površinama zlata i srebra.²⁴ Adsorpcijom reaktanta na površinu dolazi do stvaranja samouređenih struktura uzrokovanih nekovalentnim interakcijama. Dovođenje topline rezultira stvaranjem nanostrukture koja je posljedica formiranja kovalentne veze između alkina. Zbog različitih mogućih reakcijskih puteva došlo je do formiranja šest različitih produkata (slika 15b-c). Kako bi se ustanovila stereoselektivnost reakcijskoga puta sinteza je provedena na površinama Au(111) i Ag(111). Korištenjem STM-a ustanovljeno je kako se produkti u različitim udjelima pojavljuju u nanostrukтури na navedenim površinama, odnosno kako je reakcija učinkovitija na Ag(111) (slika 15d).¹



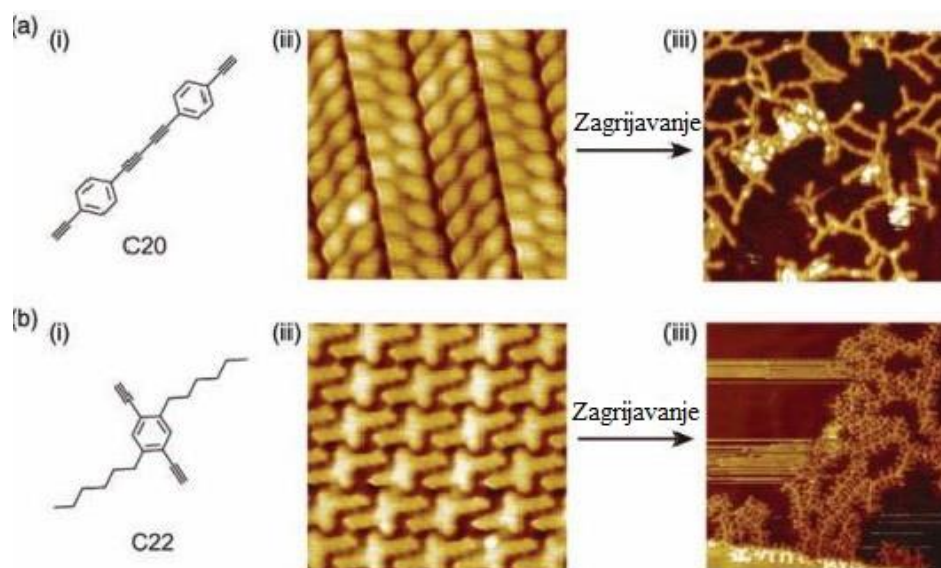


Slika 15. Reakcija Glaserovog sprežanja na površinama Au(111) i Ag(111). a) Molekulska struktura monomera C38. b) STM slika monomera adsorbiranih na površinu Au(111) i slika nanostrukture nastale nakon zagrijavanja. c) STM slike i pripadajuće strukturne formule svih produkata reakcije. d) Statistička analiza distribucije produkata reakcije na površinama Au(111) i Ag (111). (preuzeto iz X. Chen, H. Fuchs, *Soft Matter Nanotechnology: From Structure to Function*, Willey, Weinheim, 2015, 1–20.)

Iz navedenih struktura jasno se vidi kako su produkti (i) i (ii) očekivane strukture dok su ostale nusprodukti. Kako bi se poboljšala selektivnost Glaserovog sprežanja i učestalost pojavljivanja struktura (i) i (ii), u daljnjem istraživanju su kao novi reaktanti korišteni dimeri 1,4-dietinilbenzena, C20 (slika 16a), budući da ne sadrže alkanske lance. Adsorpcijom na površinu Au(111) formirale su se uređene i neuređene strukture. Zagrijavanjem je ponovno nastala nanostruktura koja je sadržavala puno nusprodukata, a učestalost očekivane reakcije ostala je skoro nepromijenjena na površini Ag(111), dok je na površini Au(111) opažen veliki skok.²⁴

Molekula monomera morala se dodatno optimizirati. U novom istraživanju korištena je molekula benzena supstituirana alkilnom i alkanskim lancem u *orto*-položaju, C22 (slika 16b). Ova molekula pokazala se idealnom za onemogućavanje nepoželjnih reakcija zbog steričkih smetnji. Rezultati su pokazali kako je udio poželjnog produkta prešao 90 % na obje istraživane površine (tablica 1.). Duljina polimera iznosila je i do 59 monomernih jedinica.

Treba naglasiti da Ag(111) ima bolji katalitički efekt prema Glaserovom sprezanju, nego što ga ima Au(111) i da potonja površina više vodi prema nepoželjnim reakcijama. DFT računi su ukazali na dva mehanizma: direktno sprezanje C-C veze aktivacijom C-H veze i C-C sprezanje preko aktivacije alkinila stvaranjem π -kompleksa. Prvi mehanizam se pokazao kao energetski prezahtjevan.^{1,24}



Slika 16. Reakcija Glaserovog sprezanja na površinama Au(111) i Ag(111) za monomere C20 i C22. a) Kemijska struktura monomera C20 i STM slike navedenog monomera na površini Au(111) prije i poslije zagrijavanja. b) Kemijska struktura monomera C22 i STM slike navedenog monomera na površini Au(111) prije i poslije zagrijavanja (preuzeto iz X. Chen, H. Fuchs, *Soft Matter Nanotechnology: From Structure to Function*, Willey, Weinheim, 2015, 1–20.)

Tablica 1. Statistička analiza distribucije promatranih produkata za reakciju Glaserovog sprezanja monomera C38, C20 i C22 na površinama Au(111) / Ag(111)

Monomeri	Produkti			
	(i) i (ii)	(iii)	(iv) i (v)	(vi)
C38	26 % / 64,3 %	10,1 % / 4,6 %	50 % / 19,7 %	10,7 % / 3,1 %
C20	43,3 % / 67 %	2,3 % / 4,4 %	40,8 % / 21,6 %	7,1 % / 2,4 %
C22	92,1 % / 96,4 %	2,6 % / 0,8 %	0 / 0	2,2 % / 1,7 %

Fotoinduciranje reaktanta C22 UV svjetlom na već navedenim površinama dovelo je do novih spoznaja.²⁵ Na Ag(111) površini je formiran dimer, dok na površini Au(111) uopće nije došlo do reakcije. DFT računom utvrđeno je zašto je srebro efektivnije od zlata u ovoj reakciji. Naime, površina zlata je u snažnoj interakciji s alkinilnim skupinama što dovodi do smanjene mobilnosti monomera na površini.

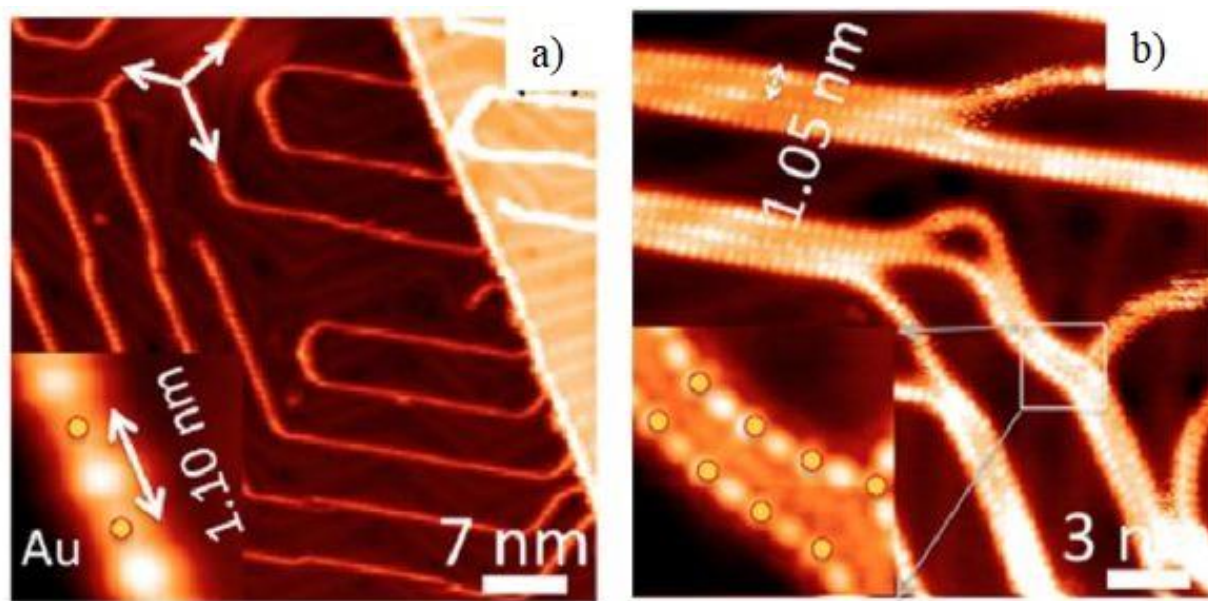
2.7. Primjena organskih reakcija na površinama

Iako je proučavanje reakcija na površinama u porastu tek zadnje desetljeće i predstavlja novo područje istraživanja, zanimljivo je da se pojavilo već nekoliko realnih i korisnih primjena nanomaterijala sintetiziranih na površinama. Neke od potencijalnih primjena su hvatanje ugljika, kvantne kutije, luminiscencija, magnetski polimeri, kataliza itd.¹

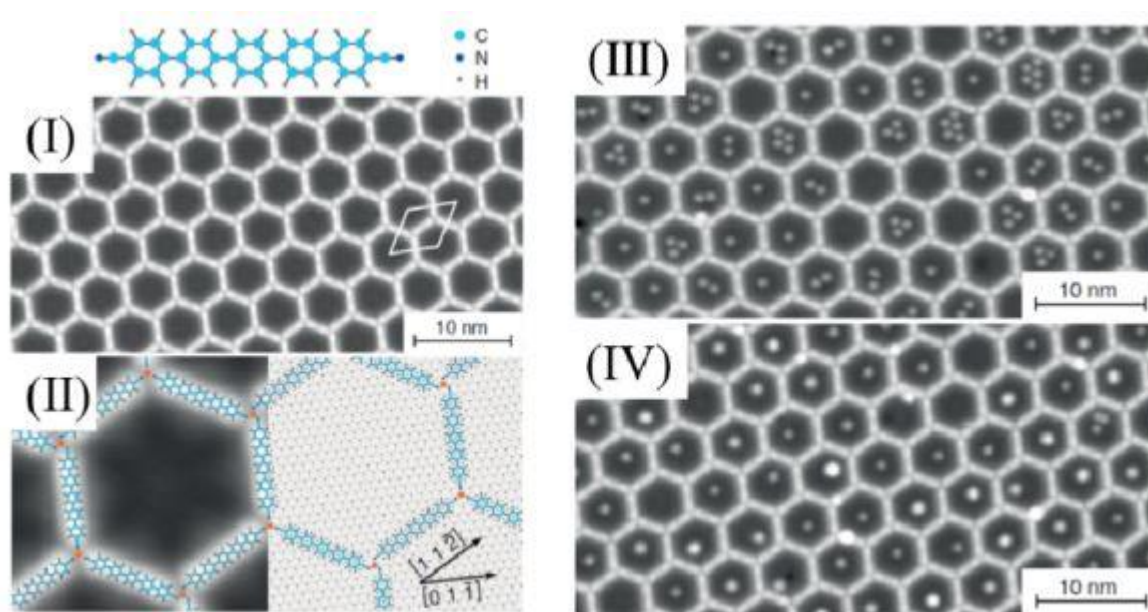
Hvatanje ugljika i njegovo skladištenje su metode koje se koriste za smanjenje emisije CO₂ u atmosferu. Povećana koncentracija CO₂ u atmosferi posljedica je industrijalizacije i izgaranja fosilnih goriva te uzrokuje mnoge probleme u okolišu poput globalnog zatopljenja i acidifikacije oceana. Nadalje, konverzijom adsorbiranog CO₂ u spojeve velike energetske gustoće smanjila bi se potražnja i potrošnja fosilnih goriva. Metoda se bazira na adsorpciji CO₂ u metalo-organske nanomaterijale sintetizirane na površinama s obzirom da pokazuju dobra adsorpcijska svojstva za CO₂. Sintetizirani su metalo-organski jednodimenzijski lanci

pomoću 1,4-fenilendiizocijanidnih (PDI) jedinica koordiniranih sa dva Au atoma na površini zlata. Novosintetizirani Au-PDI lanci raspršeni su po površini zlata, Au(111). Prilikom adsorpcije CO₂ na površinu zlata pri 90 K, ugljikov dioksid samokatalizira svoje hvatanje. Vezanjem na atome zlata formira se CO₂^{δ-} molekulska vrsta koja potiče pakiranje raspršenih lanaca u jednodimenzijske lance, a potom u dvodimenzijske mreže sve do monosloja (slika 17).^{1,26}

Kvantne kutije su još jedan primjer primjene reakcija na površinama (slika 18). Naime, dvodimenzijske nanoporozne mreže sintetizirane na površini, mogu se koristiti kao kvantne kutije za skladištenje molekula, pri čemu tvore dobro definirane strukture superrešetke. Skladištenje molekula u dvodimenzijske kvantne kutije mijenja kemijsku okolinu što može rezultirati formiranjem novih struktura i promjenom svojstava. Primjerice, kvantni efekt raspršenja vodljivih elektrona koji za posljedicu ima promjenu otpora pri različitim temperaturama, zvan Kondov efekt često se povezuje sa kobaltom. Utvrđeno je kako se zarobljavanjem kobaltovog tetrapiridilporfirina, posljedice Kondovog efekta mogu eliminirati, a temperatura modulirati.^{1,27}



Slika 17. Primjena metalo-organskih koordiniranih nanostrukture za hvatanje ugljika. a) STM slika raspršenog Au-PDI lanca na površini Au(111). b) STM slika monoslojnih Au-PDI lanaca nakon hvatanja CO₂ (preuzeto iz Q. Shen, H. Y. Gao, H. Fuchs, *Nano Today* **13** (2017) 77–96.)



Slika 18. Primjena metalo-organskih koordiniranih nanostruktura kao kvantnih kutija. a) STM slika $(\text{NC-Ph}_3\text{-CN})_3\text{Cu}_2$ nanoporozne mreže. b) STM slika visoke razlučivosti nanostrukture i usporedba sa strukturnim modelom. c) STM slika željezovih atoma smještenih u šupljine rešetke. d) STM slika željezovih klastera nakon zagrijavanja (preuzeto iz Q. Shen, H. Y. Gao, H. Fuchs, *Nano Today* **13** (2017) 77–96.)

Spremnik podataka i kvantna računala, važni dijelovi informacijske tehnologije u budućnosti, su molekularno bazirani spintronski uređaji i mogu se dobiti kovalentnim vezanjem magnetskih molekula na površine. Nadalje, sinteza na površini može se primijeniti za dizajn novih katalizatora. Naprimjer, željezovi centri iz koordinacijske mreže Fe-tereftalne kiseline, sintetizirane na površini, mogu se koristiti u imitaciji nehemskih enzima za disocijaciju kisika. Također, na površinama se mogu sintetizirati molekularna čvorišta koja su važne komponente u molekularnoj elektronici.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. Q. Shen, H. Y. Gao, H. Fuchs, *Nano Today* **13** (2017) 77–96.
2. X. Chen, H. Fuchs, *Soft Matter Nanotechnology: From Structure to Function*, Wiley, Weinheim, 2015, 1–20.
3. R. Linder, A. Kühnle, *ChemPhysChem* **16** (2015) 1582–1592.
4. G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933.
5. F. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 949–983.
6. C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*, Springer, Shanghai, 2000, str. 1–32, 63–107.
7. G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57–61.
8. J. E. Demuth, R. J. Hamers, R. M. Tromp, M. E. Welland, *IBM J. Res. Develop.* **30** (1986) 396–402.
9. G. Binning, H. Rohrer, *Surf. Sci.* **126** (1983) 236–244.
10. B. Voigtländer, *Scanning Probe Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 2015, str. 1–11, 145–205.
11. B. Cappella, G. Dietler, *Surf. Sci. Rep.* **34** (1999) 1–104.
12. P. E. Fanta, *Synthesis* **1** (1974) 9–21.
13. T. D. Nelson, R. D. Crouch, *Org. React.* **63** (2004) 265–556.
14. K. P. Mathai, S. Sethna, *J. Indian Chem Soc.* **41** (1964) 347.
15. S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Reider, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 2777–2780.
16. L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Petters, S. Heicht, *Nat. Nanotechnol.* **2** (2007) 687–691.
17. L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Heicht, L. Grill, *Nat. Chem.* **4** (2012) 215–220.
18. D. T. Robert, L. E. Calihan, *J. Macromol. Sci-Chem.* **8** (1973) 1629–1640.
19. G. A. Olah, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2726
20. D. Zhong, J. H. Franke, S.K. Podiyanachari, T. Bloemker, H. Zhang, G. Kehr, G. Erker, H. Fuchs, L. Chi, *Science* **334** (2011) 213–216.
21. C. Glaser, *Annalen der Chemie und Pharmacie* **154** (1870) 137–171.

-
22. G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. Ind.* (1956) 737.
23. A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3320–3321.
24. H. Y. Gao, H. Wagner, D. Zhong, J. H. Franke, A. Studer, H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 4024–4028.
25. H. Y. Gao, D. Zhong, H. Wagner, P. A. Held, A. Timmer, A. Studer, H. Fuchs, *J. Phys. Chem.* **118** (2014) 6272–6277.
26. M. Feng, H. Sun, J. Zhao, H. Petek, *ACS Nano* **8** (2014) 8644–8652.
27. Q. Zhang, G. Kuang, R. Pang, X. Shi, N. Lin, *ACS Nano* **9** (2015) 12521–12528.